

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **80107346.1**

(22) Anmeldetag: **25.11.80**

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 103/48**

C 07 C 103/38, C 07 C 102/00
C 07 D 307/68, C 07 D 233/61
C 07 D 407/12, C 07 C 103/42
C 07 D 317/28, C 07 C 149/23
C 07 D 249/08, C 07 D 261/18

(30) Priorität: **04.12.79 DE 2948704**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.81 Patentblatt 81/23

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

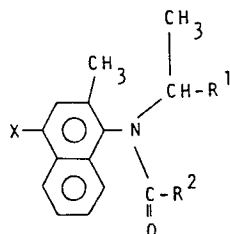
(72) Erfinder: **Rentzea, Costin, Dr.**
Neuenheimer Landstrasse 72
D-6900 Heidelberg(DE)

(72) Erfinder: **Zeeh, Bernd, Dr.**
Thorwaldsenstrasse 5
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: **Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.**
Berliner Platz 7
D-6703 Limburgerhof(DE)

(54) **N-substituierte 2-Methylnaphthylamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide.**

(57) Die vorliegende Anmeldung betrifft N-substituierte 2-Methylnaphthylamid der allgemeinen Formel



Pyrazolyl oder Oxo (= O)-substituierten Alkylrest, ferner einen Alkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkenyl-, Alkoxyrest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest bedeutet und X Wasserstoff, Methyl oder Halogen bedeutet und diese enthaltende Fungizide sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

worin $\text{O}=\text{C}-\text{R}^3$ eine -C-R³-Gruppe bedeutet, wobei R³ Wasserstoff oder Alkoxy bedeutet und weiterhin R¹ eine -CH-OR⁴ Gruppe

bedeutet, wobei R⁴ und R⁵ einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest oder R⁴ und R⁵ zusammen einen gegebenenfalls durch Alkyl oder Aryl substituierten zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring bilden und R² einen gegebenenfalls durch Halogen, Alkoxy, Imidazolyl,

N-substituierte 2-Methylnaphthylamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide

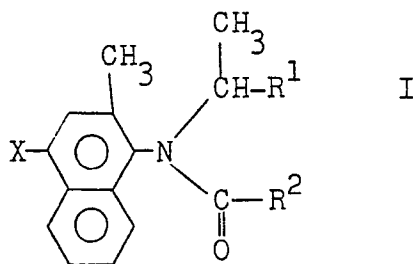
Die vorliegende Erfindung betrifft neue N-substituierte
 5 2-Methylnaphthylamide, Verfahren zu ihrer Herstellung und Fungizide, die diese Verbindungen enthalten.

Es ist bereits bekannt, Zink-ethylen-1,2-bisdithiocarbamidat, das N-Trichlormethylthiophthalimid und das N-Tri-
 10 chlormethylthio-tetrahydro-phthalimid als Fungizide in der Landwirtschaft und im Gartenbau zu verwenden. Die genannten Verbindungen sind gute Mittel zur Bekämpfung von pilzlichen Krankheiten (vgl. R. Wegler, "Chemie der Pflanzen-
 15 schutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel", Band 2, Seiten 65 bis 66 und 109 und Band 4, Seiten 139 und 191, Berlin/Heidelberg/New York, (1970) und (1977)).

Jedoch sind diese Fungizide nicht nach erfolgter Infektion
 20 verwendbar und ihre Wirkung bei niedrigen Aufwandkonzentrationen genügt nicht den Anforderungen der Praxis.

Es wurde nun gefunden, daß neue N-substituierte 2-Methylnaphthylamide der allgemeinen Formel I

25



30

R^1 eine $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-R^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff oder C_1C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine $-\underset{\text{OR}^5}{\text{CH}}-\text{OR}^4$ -Gruppe

35 Sws/Br

bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylengruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring bildet und R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1)- oder Oxo (=O)-substituierten C_1-C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2-C_5 -Alkenyl-, C_2-C_5 -Alkynyl-, C_3-C_7 -Cycloalkyl-, C_4-C_7 -Cycloalkenyl-, C_1-C_5 -Alkoxyrest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest bedeutet und X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet, starke fungizide Eigenschaften aufweisen.

In der Formel I steht R^2 bevorzugt für einen unverzweigten oder verzweigten C_1-C_5 -Alkoxyrest, z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentyloxy oder iso-Pentyloxy, oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Ethoxy, Butoxy, Methylthio-, Ethylthio, 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl oder 1,2,4-Triazolyl-(1) substituierten, verzweigten oder unverzweigten C_1-C_4 -Alkylrest, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, oder tert.-Butyl.

R^2 steht ferner beispielsweise für Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, Allyl, Ethinyl, oder beispielsweise für einen cyclischen Alkyl- oder Alkenylrest mit 3 bis 7 Ringkohlenstoffatomen, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclohexen-2-yl, ferner beispielsweise für einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder für einen gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3, insbesondere

1 bis 2 Heteroatomen im Ring, die gleich oder verschieden sein können und vorzugsweise Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel sind, wie beispielsweise einen Furan-, Thiophen-, Isoxazol- oder Pyridinrest.

5

Als bevorzugte Substituenten der oben erläuterten, für R^2 stehenden aromatischen und heteroaromatischen Reste seien beispielsweise genannt:

Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom; Nitro; ein
10 geradkettiger Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen; ein Alkoxy- oder Alkylthioest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methoxy-, Ethoxy- oder eine Methylthio-, Ethylthio- oder n-Propylthiogruppe; ein Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 8 Halogenatomen, insbesondere Fluor
15 und Chlor, beispielsweise ein Trichlormethyl-, Trifluormethyl- oder Tetrafluorethoxyrest; eine Cyano-, Alkylcarbonyl- oder Alkoxy-carbonylgruppe, beispielsweise ein Methoxycarbonyl-, Acetyl- oder Propionylrest; ein gegebenenfalls substituierter Phenyl- oder Phenylcarbonylrest.
20

R^3 steht insbesondere für Wasserstoff und für einen verzweigten oder unverzweigten C_1 - C_4 -Alkoxyrest, z.B.
25 Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy und tert.-Butoxy.

R^4 und R^5 stehen beispielsweise für einen gegebenenfalls substituierten unverzweigten oder verzweigten Alkylrest
30 mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl oder iso-Butyl. R^4 und R^5 stehen ferner beispielsweise zusammen für eine Alkylengruppe mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, die gegebenenfalls durch Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen,
35 beispielsweise Methyl oder Ethyl, substituiert sein kann.

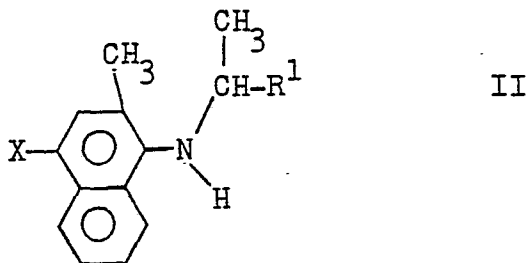
X steht vorzugsweise für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom.

Die neuen N-substituierten 2-Methylnaphthylamide der Formel I besitzen ein chirales Kohlenstoffatom mit H, CH₃, R¹ und -N- als Liganden und je nach der Beschaffenheit von R², R³, R⁴ und R⁵ weitere Chiralitätszentren. Nach üblichen Methoden können die optisch reinen Enantiomeren bzw. die Diastereomeren erhalten werden. Die vorliegende Erfindung erfaßt auch diese Verbindungen in reiner Form oder als Mischungen. Als Fungizide sind sowohl die reinen Enantiomeren bzw. die einheitlichen Diastereomeren als auch die bei der Synthese üblicherweise anfallenden Mischungen wirksam.

15

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man ein 2-Methylnaphthylamin der Formel II

20



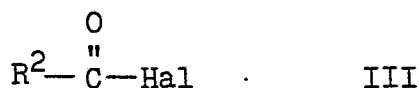
25

in welcher

R¹ und X die oben genannten Bedeutungen haben,

a) mit einem Säurehalogenid der Formel III

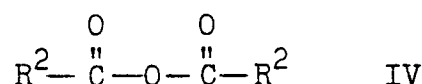
30



oder

35

b) mit einem Säureanhydrid der Formel IV



- 5 in welcher
R² die oben genannte Bedeutung hat und Hal Chlor oder Brom
bedeutet, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder
Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anor-
ganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter
10 Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers, bei Temperaturen
zwischen -10 und 100°C umgesetzt. Diese Umsetzung wird be-
vorzugt. Als bevorzugte, gegenüber den Reaktionsteilnehmern
inerte Lösungs- oder Verdünnungsmittel werden z.B. ali-
phatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan,
15 Cyclohexan, Petrolether, Benzol, Toluol oder Xylole; Halo-
genkohlenwasserstoffe, beispielsweise Methylenchlorid,
Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol; Ketone wie
Aceton und Methylethylketon; Ether wie Diethylether, Di-
methoxyethan, Tetrahydrofuran oder Dioxan; Ester wie
20 Essigsäureethylester; Nitrile wie Acetonitril; Sulfoxide
wie Dimethylsulfoxid oder entsprechende Gemische verwen-
det.

- Geeignete anorganische oder organische Basen, die ge-
25 gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Re-
aktion verwendet werden können, sind beispielsweise Al-
kali- und Erdalkalicarbonate wie Natrium- oder Kaliumbi-
carbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat;
Borate wie Natriumborat; Phosphate wie Natrium- oder
30 Kaliumdi- oder -triphosphat oder Amine wie Triethylamin,
N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N-Methyl-
piperidin oder Pyridin. Es können aber auch andere übli-
che Basen verwendet werden.

Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumbromid oder Kaliumjodid, Azole wie Imidazol oder 1,2,4-Triazol oder Pyridine wie 4-Dimethylaminopyridin in Frage.

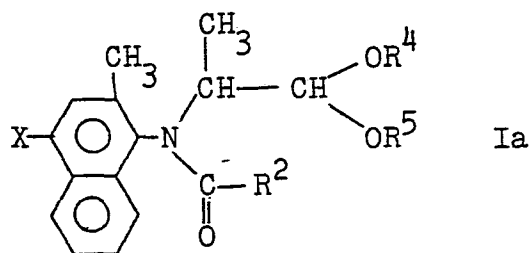
5

Die erfindungsgemäßen Umsetzungen erfolgen beispielsweise bei Temperaturen zwischen -10 und $+100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0 und $+40^{\circ}\text{C}$, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich.

10

Es wurde ferner gefunden, daß Verbindungen der Formel I erhalten werden, indem man ein 2-Methylnaphthylamid der Formel Ia

15



20

in welcher

R^2 und X die oben genannten Bedeutungen haben und R^4 und R^5 unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest bedeuten, durch Abspaltung von R^4 und R^5 zu dem entsprechenden Aldehyd oder durch Umsetzung mit einem dem Diol $\text{HO-R}^4\text{-R}^5\text{-OH}$, wobei R^4 und R^5 zusammen eine Alkylengruppe bedeuten, zu dem entsprechenden cyclischen Acetal, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz eines sauren Katalysators, umgesetzt.

30

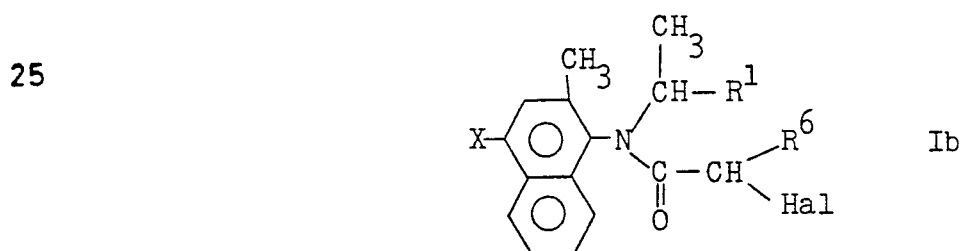
Zu dem oben genannten Diol gehören beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 2,3-Butandiol und Neopentylglykol. Die Abspaltung von R^4 und R^5

35

5 wird beispielsweise vorgenommen, indem man katalytische
 Mengen von starken protischen oder Lewis-Säuren wie Chlor-
 wasserstoff (bzw. Salzsäure), Bromwasserstoff, p-Toluol-
 sulfonsäure, Trifluoressigsäure, Trifluormethylsulfonsäu-
 10 re, Zinkchlorid, Zinkbromid oder Bortrifluorid-etherat bei
 Temperaturen von 0°C und bis zum Siedepunkt der abgespal-
 teten Alkohole R_4 -OH und R_5 -OH einwirken läßt. Die Umset-
 zung mit einem 1,2- oder 1,3-Diol wird beispielsweise
 vorgenommen, indem man die Alkohole R_4 -OH und R_5 -OH aus
 15 dem Reaktionsgemisch durch Destillation im Vakuum oder bei
 atmosphärischem Druck oder mit Hilfe eines inerten Gases,
 wie Stickstoff oder Argon, entfernt. Als Lösungs- oder Ver-
 dünnungsmittel eignen sich die oben genannten Flüssigkei-
 ten oder Wasser, oder die 1,2- oder 1,3-Diole selbst bei
 Anwendung in stöchiometrischer Menge oder im Überschuß.

Als saure Katalysatoren eignen sich Lewis- oder Protonen-
 säuren, beispielsweise BF_3 , $AlCl_3$ oder $ZnCl_2$ oder Mineral-
 säuren oder Sulfonsäuren.

20 Ferner erhält man Verbindungen der allgemeinen Formel I,
 indem man ein 2-Methylnaphthylamid der Formel Ib



30 in welcher
 R^1 und X die oben angegebenen Bedeutungen haben, Hal ein
 Halogenatom bedeutet und R^6 Wasserstoff, einen C_1 - C_3 -Al-
 kyl-, C_2 - C_4 -Alkenyl-, C_3 - C_7 -Cycloalkyl- oder C_1 - C_5 -Alkoxy-
 rest bedeutet mit einer nucleophilen Verbindung der For-
 35 mel V

NuH

V

worin Nu einen C_1-C_5 -Alkoxy- oder C_1-C_4 -Alkylthio- oder 1-Imidazolyl-, 1-Pyrazolyl- oder 1,2,4-Triazolyl-(1)-Rest bedeutet, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -10 und $+100^\circ\text{C}$ umgesetzt.

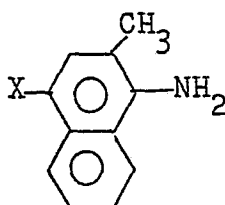
10

Weitere Verbindungen der allgemeinen Formel I erhält man, wenn man je nach der funktionellen Beschaffenheit von R^1 und R^2 übliche chemische Folgereaktionen vornimmt.

15

Die als Ausgangsstoffe zur Herstellung der Verbindungen der Formel I verwendeten 2-Methylnaphthylamine der Formel II erhält man, wenn man ein 2-Methylnaphthylamin der Formel VI

20

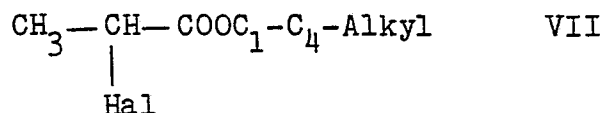


VI

25

worin X die oben angegebene Bedeutung hat,

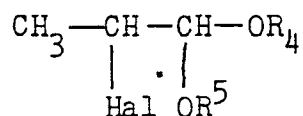
a) mit einem 2-Halogen-propionsäureester der Formel VII



30

in der Hal Chlor oder Brom bedeutet, oder mit einem 2-Halogen-propanaldialkylacetal der Formel III

35



VIII

5

worin Hal Chlor oder Brom bedeutet und R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -10 und $+130^\circ\text{C}$ umgesetzt.

10

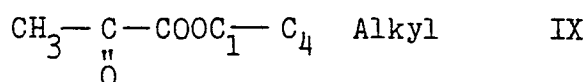
15

Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln, zu den anorganischen oder organischen Base und zu den Reaktionsbeschleunigern gehören die oben genannten Verbindungen.

Es wurde weiterhin gefunden, daß man die Verbindungen der allgemeinen Formel II erhält, wenn man

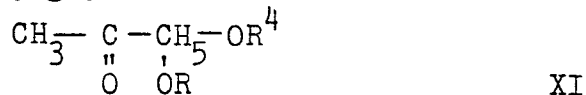
20

- a) ein 2-Methylnaphthylamin der Formel IIb mit einem Brenztraubensäureester der Formel IX



25

oder einem Methylglyoxalacetal der Formel XI



30

worin R^4 oder R^5 die oben erläuterten Bedeutungen haben, umgesetzt und

b)

die als Umsetzungsprodukt erhaltene Schiffssche Base hydriert, z.B. mit komplexen Metallhydriden oder auf katalytischem Wege mit Wasserstoff.

35

Die Herstellung der Schiff'schen Base wird beispielsweise so durchgeführt, daß man 1 Mol des 2-Methylnaphthalamins der Formel VI mit 0,9 bis 1,5 Mol des Brenztraubensäureesters der Formel IX oder des Methylglyoxalacetals der Formel XI in einem Lösungsmittel gegebenenfalls unter Zusatz eines sauren Katalysators umsetzt und bei einer Temperatur von 40 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 120°C Wasser durch Destillation abtrennt. Zweckmäßig verwendet man unter den Reaktionsbedingungen inerte und gleichzeitig mit Wasser Azeotrope bildende Lösungsmittel für die Umsetzung. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Frage aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol, Methylnaphthalin; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Heptan, Nonan, Pinan, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Dekalin, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan und entsprechende Gemische.

Für die Hydrierung eignen sich sowohl die Reduktion mit komplexen Hydriden wie NaBH_4 als auch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff.

Die Reduktion mit Natriumborhydrid wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man in einem Lösungsmittel die Schiff'schen Basen mit 0,2 Mol bis 1 Mol Natriumborhydrid pro Mol Schiff'sche Base bei einer Temperatur zwischen -20 und +40°C umsetzt.

Bei der katalytischen Hydrierung werden dem Reaktionsgemisch am Anfang und im Verlauf der Umsetzung solche Mengen an Wasserstoff zugeführt, daß sich bei der Umsetzungstemperatur stets ein entsprechender Reaktions-

Druck, zweckmäßig zwischen 150 und 300 bar, einstellt.
Die Umsetzung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 20 bis 200°C, vorzugsweise von 25 bis 160°C, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt. Zur
5 entsprechenden Druckeinstellung können auch inerte Gase wie Stickstoff verwendet werden.

Für beide Verfahrensvarianten der Hydrierung eignen sich als Lösungs- oder Verdünnungsmittel besonders gut Alkanole und Cycloalkanole, z.B. n-Propanol, Isopropanol,
10 n-Butanol, Isobutanol, Glykol, Ethylenglykolmonoethyl-ether, Glycerin, Amylalkohol, Cyclohexanol, 2-Methyl-4-pentanol, 2-Ethylhexanol und insbesondere Methanol, Ethanol; cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan.

15 Zur katalytischen Hydrierung wird der Katalysator in der Regel in einer Menge von 5 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf die Schiff'sche Base, verwendet. Er kann im Gemisch mit einem für die Umsetzung geeigneten Trägermaterial, z.B. Siliciumdioxid, zur Anwendung gelangen, wobei zweckmäßig die Menge des Katalysators 10 bis 40 Gewichtsprozent
20 des Gemisches von Katalysator und Träger beträgt.

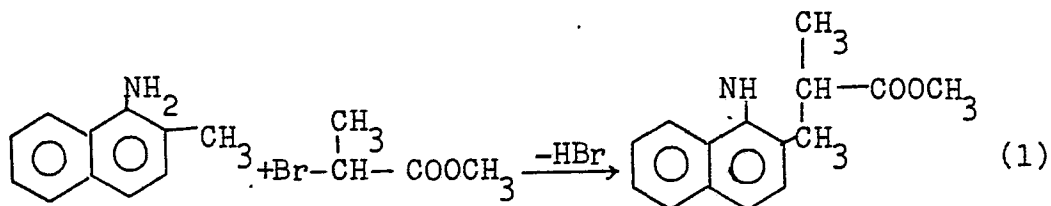
Zweckmäßig verwendet man Kupferchromitkatalysatoren, z.B.
25 Kupferchromoxidkatalysatoren wie die von H. Adkins (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 4/2, Seiten 180 bis 183 und J. Applied Chem. 5, 289-295 (1955)) verwendeten Kupferchromite. Sie enthalten beispielsweise Kupfer-Chrom-Spinell (CuCr_2O_4) oder
30 Gemische im Verhältnis 5 CuO : 4 Cr_2O_3 bzw. gehen von solchen Verbindungen aus und können noch andere Oxide, hauptsächlich die der Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium oder Barium enthalten.

35

Folgende Verfahrensbeschreibungen erläutern die Herstellung von 2-Methylnaphthylaminen der Formel II:

a) Direkte Alkylierung von 1-Amino-2-methylnaphthalin

5



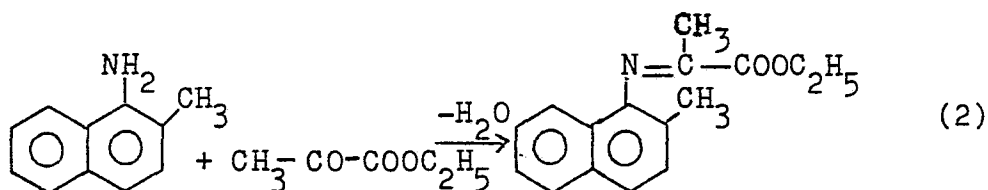
10

144,2 g 1-Amino-2-methylnaphthalin (0,92 Mol) werden mit 90,2 g (1,08 Mol) Natriumhydrogencarbonat und 460 g (2,76 Mol) 2-Brompropionsäuremethylester bei 120 bis 125°C 18 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert. Man erhält 188 g (83,7 % d.Th.) N-(2-Methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester als farblo-
loses Öl. Sdp.: 138-140°C/0,2 mbar.

20

b) Schiff'sche Base des 1-Amino-2-methylnaphthalins

25

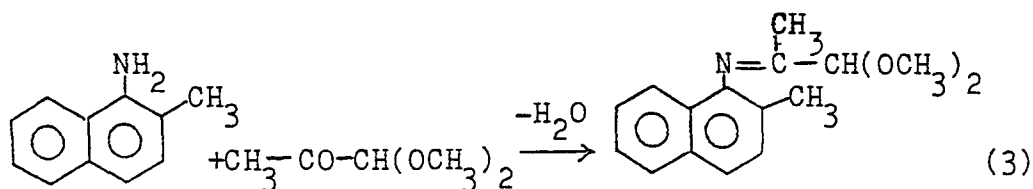


30

35

314 g 1-Amino-2-methylnaphthalin (2 Mol), 232 g Brenz-
 traubensäure-ethylester (2 Mol) und 0,4 g p-Toluol-
 sulfonsäure werden in 1000 ml Cyclohexan für 4 Stun-
 den am Rückfluß erhitzt bis 36 g Wasser azeotrop
 abdestilliert und aus dem Destillat abgetrennt sind.
 Dann wird das Cyclohexan im Vakuum abdestilliert und
 der Rückstand direkt weiter umgesetzt.

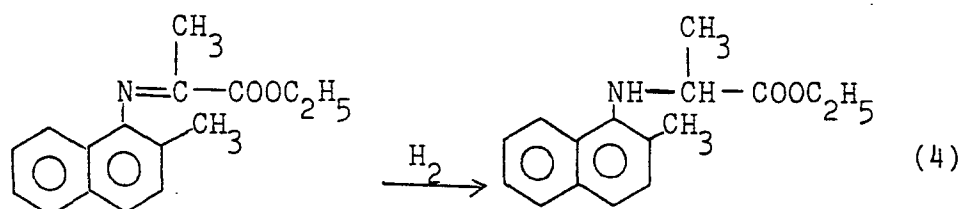
Ausbeute: 494,7 g (97 % d.Th.) Schiff'sche Base.



314 g 1-Amino-2-methylnaphthalin, 236 g Methylgly-
 oxalldimethylacetal und 0,4 g p-Toluolsulfonsäure
 werden analog Verfahren b, Gleichung (2) umgesetzt.

Ausbeute: 493,4 g (96 % d.Th.) Schiff'sche Base.

c) Hydrierung der Schiff'schen Base
 Katalytische Hydrierung



Ein Hydrierautoklav mit einem Volumen von 1 l wird mit 200 g der Schiff'schen Base aus 1-Amino-2-methylnaphthalin und Brenztraubensäuremethylester, die in 500 Teilen Tetrahydrofuran gelöst sind, und 15 Teilen Adkins-Katalysator (Kupferchromit in pulverisierter Form) gefüllt. Anschließend wird der Autoklav auf 150°C erhitzt und Wasserstoff bis zum Erreichen eines Druckes von 200 bar aufgepreßt. Sobald die Wasserstoffaufnahme beendet und ein konstanter Druck erreicht ist (nach ca. 9 Stunden), wird abgekühlt, der Katalysator abgesaugt und das Filtrat im Vakuum destilliert.

Man erhält 142 g (71 % d.Th.) N-(2-Methyl-1-naphthyl)-alanin-ethylester als farbloses Öl vom Sdp. 144-145°C/0,15 mbar.

Reduktion mit NaBH_4

490 g der Schiff'schen Base aus 1-Amino-2-methylnaphthalin und Methylglyoxal dimethylacetal werden in 1500 ml Methanol gelöst und bei 0°C portionsweise mit 60 g Natriumborhydrid versetzt. Nach dem Rühren über Nacht wird das Methanol abdestilliert, der Rückstand in 1000 ml Methylenchlorid gelöst und 30 Minuten mit 500 ml 10%iger Kalilauge gerührt und die organische Phase abgetrennt. Nach dreimaligem Waschen mit je 200 ml Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wird das Methylenchlorid abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Man erhält 367 g (74 % d.Th.) 2-(N-2'-Methyl-1'-naphthyl)-aminopropanal dimethylacetal vom Sdp. 140-145°C/0,3 mbar.

- 2-N-[(1-Pyrazolyl)-acetyl]-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-[(1-Pyrazolyl)-acetyl]-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-ethylester,
- 5 2-N-[(1,2,4-Triazolyl-(1))-acetyl]-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-[(1,2,4-Triazolyl-(1))-acetyl]-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-ethylester,
- 10 2-N-Cyclopropyl-carbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-Cyclopropylcarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-ethylester,
2-N-Cyclopentylcarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
- 15 2-N-Cyclohexylcarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-Methoxycarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-Ethoxycarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
- 20 2-N-Ethoxycarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-ethylester,
2-N-Propoxycarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
- 25 2-N-Allyloxycarbonyl-N-(2-methoxy-1-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-Butoxycarbonyl-N-(2-methoxy-1-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-Methoxalyl-N-(2-methoxy-1-naphthyl)-alanin-methylester,
- 30 2-N-Ethoxalyl-N-(2-methoxy-1-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-Ethoxalyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-ethylester,
2-N-Acetoacetyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
- 35

- 2-N-(4-Oxo-pentanoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
2-N-(3-Hydroxybutyryl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
5 2-N-Benzoyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-(2-Chlor-benzoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
2-N-(2-Brom-benzoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
10 2-N-(2-Jod-benzoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
2-N-(2-Methylbenzoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
2-N-(2-Trifluormethyl-benzoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-
15 -alanin-methylester,
2-N-(2-Methoxy-benzoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
2-N-(2-Thiophen-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-ala-
nin-methylester,
20 2-N-(2-Furancarbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-methylester,
2-N-(2-Furancarbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
-ethylester,
2-N-(2-Methylfuran-3-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-
25 -alanin-methylester,
2-N-(2,5-Dimethylfuran-3-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-me-
thyl-1'-naphthyl)-alanin-methylester,
2-N-(2,4,5-Trimethylfuran-3-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-
-naphthyl)-alanin-methylester,
30 2-N-(3-Isoxazolyl-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-ala-
nin-methylester,
2-N-(3-Isoxatolyl-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-ala-
nin-ethylester,
2-N-(3-Methylisoxazolyl-5-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naph-
35 thyl)-alanin-methylester,

- 2-N-Nicotinoyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
 2-N-(2-Chlor-nicotinoyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-
 -methylester,
 2-N-Acryloyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester,
 5 2-N-(2-Methylacryloyl)-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-
 -methylester,
 2-N-Phenoxycarbonyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methyl-
 ester,
 2-N-(4-Chlorphenoxy-carbonyl)-N-(2'-methyl-1-naphthyl)-ala-
 10 nin-methylester,
 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-acetyl]-aminopropanoldi-
 methylacetal
 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-propionyl]-aminopropanaldi-
 methylacetal,
 15 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-butyryl]-aminopropanaldi-
 methylacetal,
 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-chloracetyl]-aminopropanal-
 dimethylacetal,
 Chloressigsäure-N-[1-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl]-N-2'-
 20 -methyl-1'-naphthylamid,
 Chloressigsäure-N-[1-(4'-methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)-
 -ethyl]-N-2"-methyl-1"-naphthylamid,
 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-bromacetyl]-aminopropanaldi-
 methylacetal,
 25 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-jodacetyl]-aminopropanaldi-
 methylacetal,
 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-methoxyacetyl]-aminopropa-
 naldimethylacetal,
 Methoxyessigsäure-N-[1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl]-N-2'-
 30 -methyl-1'-naphthylamid,
 Methoxyessigsäure-N-[1-(4'-methyl-1',3'-dioxolan-2'-yl)-
 -ethyl]-N-2"-methyl-1"-naphthylamid,
 Methoxyessigsäure-N-[1-(4',5'-dimethyl-1',3'-dioxolan-2'-
 -yl)-ethyl]-N-2"-methyl-1"-naphthylamid,

- 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-ethoxyacetyl]-aminopropanal-
dimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-methylthioacetyl]-aminopro-
panaldimethylacetal,
5 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2'-chlorpropionyl)]-amino-
propanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(1'-imidazolylacetyl)]-amino-
propanoldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(1'-pyrazolylacetyl)]-amino-
10 propanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(1',2',4'-triazolyl-(1')-ace-
tyl)]-aminopropanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-cyclopropylcarbonyl]-amino-
propanaldimethylacetal,
15 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-Cyclohexylcarbonyl]-amino-
propanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-methoxycarbonyl]-aminopro-
panaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-ethoxycarbonyl]-aminopropanal-
20 dimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-butoxycarbonyl]-aminopropanal-
dimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-allyloxycarbonyl]-aminopropa-
naldimethylacetal,
25 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-methoxalyl]-aminopropanaldi-
methylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-ethoxalyl]-aminopropanaldi-
methylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-acetoacetyl]-aminopropanal-
30 dimethylacetal,
Acetessigsäure-N-[1-(1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl]-N-2'-methyl-
-1'-naphthylamid,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(3'-hydroxybutyryl)]-aminopro-
panaldimethylacetal,
35

- 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-benzoyl]-aminopropanal-
dimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2'-chlorbenzoyl)]-aminopro-
panaldimethylacetal,
5 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2'-brombenzoyl)]-aminopro-
panaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2'-trifluormethyl-benzoyl)]-
aminopropanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2'-methoxy-benzoyl)]-amino-
10 propanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2-furancarbonyl)]-aminopro-
panaldimethylacetal,
2-Furancarbonsäure-N-[1,3-dioxolan-2-yl)-ethyl]-N-2'-methyl-
1'-naphthylamid,
15 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2'-methylfuran-3'-carbonyl)]-
aminopropanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2',4',5'-trimethyl-furan-3'-
carbonyl)]-aminopropanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(3'-isoxazolylcarbonyl)]-
20 aminopropanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(3'-methylisoxazolyl-5'-
carbonyl)]-aminopropanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-nicotinoyl]-aminopropanaldi-
methylacetal,
25 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2'-chlornicotinoyl)]-amino-
propanaldimethylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-acryloyl]-aminopropanaldi-
methylacetal,
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(4'-chlorphenoxy-carbonyl)]-
30 aminopropanaldimethylacetal,
N-(2-Furancarbonyl)-N-(2'-methyl-4'-brom-1'-naphthyl)-ala-
nin-methylester,
N-Methoxyacetyl-N-(2-methyl-4-brom-1-naphthyl)-alanin-
methylester,

2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-bromacetyl]-aminopropion-
aldehyd,

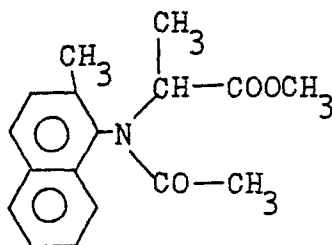
2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-methoxyacetyl]-aminopropion-
aldehyd.

5

Die Herstellung der neuen Verbindungen wird durch folgende
Beispiele erläutert:

Beispiel 1

10



15

Ein Gemisch von 30,7 g (0,12 Mol) N-(2-Methyl-1-naphthyl)-
-alanin-methylester, 9,5 g Pyridin (0,12 Mol), 5 g 4-Di-
methylaminopyridin und 50 ml Acetanhydrid wird bei 80°C
8 Stunden gerührt, dann abgekühlt und im Vakuum eingeengt.

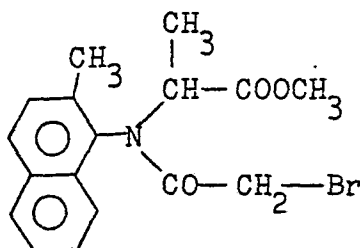
20

Der Rückstand wird mit 250 ml Ethylether und mit 250 ml
Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt,
mit 100 ml 1-N-Salzsäure, dann mit 100 ml Wasser ge-
waschen, mit Kohle entfärbt und eingeengt. Der Rückstand
wird mit 30 ml eines 5:1 Petrolether:Ether-Gemisches bei
0°C gerührt, 4 Stunden bei 0°C auskristallisieren lassen
und abgesaugt. Man erhält 23,6 g (69 % d.Th.) N-Acetyl-
-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester als weiße
Kristalle vom Schmelzpunkt 119-121°C.

25

Beispiel 2

30



35

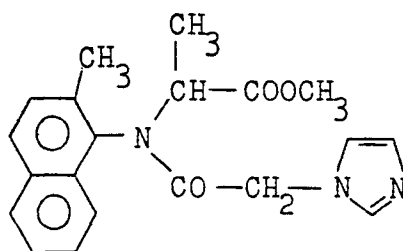
5 Einer gut gerührten Suspension von 14 g Natriumhydrogen-
 carbonat (0,17 Mol) und 20 g Natriumsulfat in 150 ml
 trockenem Toluol werden 19,4 g (0,09 Mol) N-(2-Methyl-
 -1-naphthyl)-alanin-methylester zugegeben und anschließend
 10 wird eine Lösung von 24,2 g (0,12 Mol) Bromacetylbromid
 ind 50 ml Toluol in 1 Stunde bei +15°C zugetropft. Nach
 fünfstündigem Rühren bei 25°C wird der Niederschlag abge-
 saugt und mit 50 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wird
 zweimal mit je 100 ml 1N-Natronlauge, einmal mit 50 ml
 2N-Salzsäure und schließlich mit 100 ml Wasser gewaschen,
 15 getrocknet, mit Kohle entfärbt und im Vakuum eingedampft.
 Der verbleibende ölige Rückstand wird 3 Stunden bei 50°C
 und 0,1 mbar getrocknet. Man erhält 22,5 g (77,3 % d.Th.)
 N-Bromacetyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester
 als hellgelbes Öl.

IR-Spektrum (Film): 3035, 2970, 2935, 1730, 1652, 1440,
 1415, 1360, 1200, 1132, 1095, 812,
 782, 744 cm⁻¹.

20

Beispiel 3.

25



30 13 g (0,036 Mol) N-Bromacetyl-N-(2-methyl-1-naphthyl)-
 -alanin-methylester (Beispiel 2) werden in 60 ml trockenem
 Dimethylformamid gelöst und mit 6,8 g (0,1 Mol) Imidazol
 versetzt. Das Gemisch wird 10 Stunden bei 60°C gerührt
 und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit 150 ml
 Methylenchlorid und 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die or-
 35 ganische Schicht abgetrennt und zweimal mit je 50 ml
 Wasser gewaschen. Die organische Lösung wird getrocknet,

mit Kohle entfärbt und eingeeengt. Nach dem Reinigen des Rohproduktes durch Filtration seiner Lösung in Essigester über Kieselgel erhält man durch Abdampfen des Essigesters als Rückstand 9,6 g Harz.

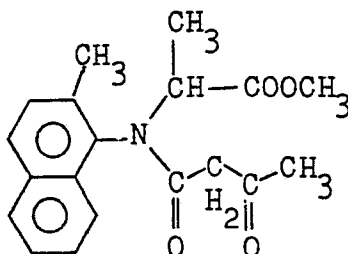
5

Ber.: C 68,4 H 6,0 N 12,0 %

Gef.: C 68,0 H 6,4 N 11,9 %.

Beispiel 4

10



15

24,3 g (0,1 Mol) N-(2-Methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester und 0,5 ml Triethylamin in 50 ml trockenem Toluol werden bei 80 bis 90°C unter Rühren mit 9 g (0,1 Mol)

20

Diketen tropfenweise versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei 95°C wird das Gemisch abgekühlt, einmal mit 50 ml 2N-Salzsäure und einmal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Nach dem Reinigen des Rohproduktes durch

25

Filtration seiner Lösung in Essigester über Kieselgel erhält man durch Abdampfen des Essigesters als Rückstand 29,7 g analysenreines Öl (Ausbeute 90 % d.Th.).

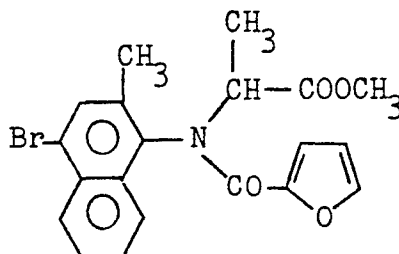
IR-Spektrum (Film): 3042, 2980, 2940, 1740, 1720, 1650, 1650, 1455, 1370, 1310, 1195, 920, 815, 786, 746 cm⁻¹.

30

35

Beispiel 5

5



10

22,2 g (0,066 Mol) N-(2-Furancarboxyl)-N-(2-methyl-1-naphthyl)-alanin-methylester (Beispiel 21) und 6 g (0,07 Mol) wasserfreies Natriumacetat in 150 ml Essigsäure werden mit 11 g (0,067 Mol) Brom versetzt und 24 Stunden bei 35°C gerührt. Das Gemisch wird anschließend in 700 ml Eiswasser eingerührt und das Produkt dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Extrakte werden einmal mit 100 ml 1N-Natronlauge und einmal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt.

15

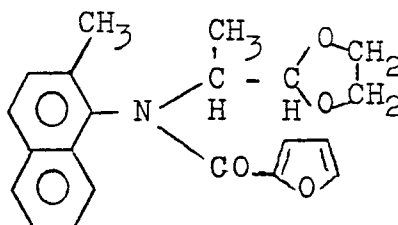
Man erhält 17 g (62 % d.Th.) N-(2-Furancarboxyl)-N-(2'-methyl-4'-brom-1'-naphthyl)-alanin-methylester als farblo-loses Harz..

20

IR-Spektrum (Film): 3035, 2930, 1730, 1640, 1450, 1360, 1235, 1190, 1126, 1092, 908, 810,

25 Beispiel 6

30

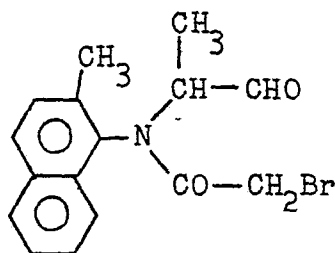


14,2 g (0,04 Mol) 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-(2-furancarboxyl)]-aminopropanal-dimethylacetal (Beispiel Nr. 23)

35

3 ml Ethylenglykol und 0,2 g p-Toluolsulfonsäure in 80 ml Toluol werden bei 80°C 8 Stunden gerührt. Dabei wird das entstehende Methanol in einem schwachen Stickstoff-Strom ständig aus dem Reaktionsgemisch vertrieben. Nach Abkühlen und dreimaligem Waschen mit je 60 ml Wasser wird die organische Lösung mit Kohle entfärbt und im Vakuum eingengt. Der Rückstand kristallisiert nach Zugabe von 10 ml kaltem Ether. Man erhält 9 g (64 % d.Th.) 2-Furancarbonsäure-N-[1-(1,3-dioxolan-2-yl)-2-methyl-ethyl]-N-2'-methyl-1'-naphthylamid als weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 129-131°C.

Beispiel 7



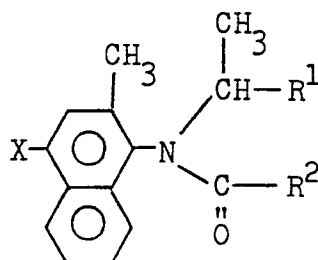
7,6 g (0,02 Mol) 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-bromacetyl]-aminopropanal dimethylacetal (Beispiel Nr. 12) gelöst in 50 ml Methylenchlorid werden 1 Stunde mit 100 ml 2N-Salzsäure bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Man erhält 5,3 g (80 % d.Th.) 2-[N-(2-Methyl-1-naphthyl)-N-bromacetyl]-aminopropionaldehyd als hellgelbes Öl.

IR (Film): 3038, 2970, 2820, 2710, 1720, 1645, 1490, 1365, 1203, 810, 778, 742, 640 cm⁻¹.

Analog werden folgende Verbindungen hergestellt:

Tabelle 1

5

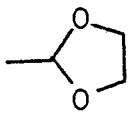
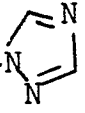
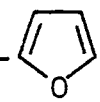


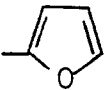
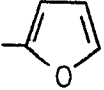
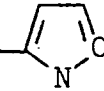
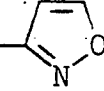
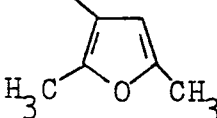
10

Beispiel Nr.	X	R ¹	R ²	Fp. °C	IR(Film) [cm ⁻¹]
8	H	-CH(OCH ₃) ₂	-CH ₃	Öl	3042, 2980, 2930, 1645, 1448, 1360, 1295, 1148, 1120, 1062, 945, 814, 786, 747.
9	H	-CH(OCH ₃) ₂	-C ₂ H ₅	Öl	2972, 2928, 1642, 1445, 1365, 1256, 1120, 1080, 1060, 952, 811, 783, 744.
10	H	-COOCH ₃	-CH ₂ -Cl	Öl	3042, 2980, 2940, 1740, 1622, 1505, 1365, 1240, 1200, 1105, 1050, 815, 783, 748.
11	H	-CH(OCH ₃) ₂	-CH ₂ Cl	80-82	
12	H	-COOCH ₃	-O-CH ₃	Harz	3040, 2940, 2910, 1732, 1690, 1430, 1325, 1190, 1066, 1025, 810, 785, 772, 742.

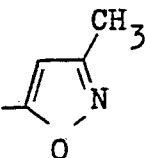
30

35

	Beispiel Nr.	X	R ¹	R ²	Fp. °C	IR(Film) [cm ⁻¹]
5	13	H	-CH(OCH ₃) ₂	-CH ₂ Br	Harz	3018, 2912, 2810 1645, 1585, 1556, 1415, 1256, 1235, 1138, 1085, 810, 780,
10	14	H	-COOCH ₃	-C ₂ H ₅	Öl	3045, 2972, 1720, 1648, 1440, 1390, 1260, 1170, 1130, 1075, 812, 780, 644
15	16	H	-COOCH ₃	-CH ₂ -O-CH ₃	Öl	3042, 2935, 1732, 1664, 1440, 1380, 1280, 1190, 1125, 812, 784, 746.
20	18	H		-CH ₂ -O-CH ₃	107-109	
25	19	H	-COOCH ₃	-CH ₂ -S-CH ₃	Öl	3035, 2975, 2935, 1730, 1640, 1440, 1359, 1210, 1185, 1100, 1043, 978, 810, 780, 744.
	20	H	-COOCH ₃	-CH ₂ - 	106-108	
30	21	H	-COOCH ₃	- 	Öl	3040, 2980, 2938, 1712, 1630, 1548, 146, 1400, 1304, 1246, 1190, 1098, 1010, 814, 780, 762.
35						

	Beispiel Nr.	X	R ¹	R ²	Fp. °C	IR(Film) [cm ⁻¹]
5	22	H	-COOC ₂ H ₅		Öl	3130, 2982, 2935, 2900, 1710, 1630, 1550, 1450, 1402, 1302, 1240, 1095, 1070, 812, 7...
10	23	H	-CH(OCH ₃) ₂		Öl	760. 2968, 2925, 1625, 1555, 1455, 1376, 1305, 1174, 1100, 1058, 810, 795,
15	24	H	-COOCH ₃		Harz	779, 750. 3108, 3038, 2935, 1726, 1635, 1532, 14..., 1330, 1200, 1100, 1042, 875, 856, 810, 796,
20	25	H	-CH(OCH ₃) ₂		Harz	778, 758, 742. 3105, 3040, 2930, 1640, 1544, 1438, 180., 1200, 1100, 1058, 835, 810,
25	26	H	-COOCH ₃		Harz	795, 778, 75., 743. 3038, 2970, 2935, 2908, 1725, 1615, 156., 1420, 1310, 1292, 1200, 1130, 1022, 810, 782,
30						763, 745.
35						

Beispiel Nr.	X	R ¹	R ²	Fp. °C	IR(Film) [cm ⁻¹]
-----------------	---	----------------	----------------	-----------	------------------------------

5	27	H	-COOCH ₃		Harz 3030, 2932, 1728, 1640, 1560, 1430, 1135, 1290, 1210, 1188, 810, 779, 745.
---	----	---	---------------------	---	---

10

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von Phyto-

15 phthora infestans an Tomaten und Kartoffeln, Phytophthora parasitica an Erdbeeren, Phytophthora cactorum an Äpfeln, Pseudoperonospora cubensis an Gurken, Pseudoperonospora humuli an Hopfen, Peronospora destructor an Zwiebeln,

Peronospora sparsa an Rosen, Peronospora tabacina an Ta-

20 bak, Plasmopara viticola an Reben, Plasmopara halstedii an Sonnenblumen, Sclerospora macrospora an Mais, Bremia lactucae an Salat, Mucor mucedo an Früchten, Rhizopus nigricans an Rüben, Erysiphe graminis an Getreide, Uncinu-

25 la necator an Reben, Podophaera leucotricha an Äpfeln, Sphaerotheca fuliginea an Rosen, Erysiphe cichoriacearum an Gurken. Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %.

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff/je ha. Ein Teil

30 der Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach erfolgter Infektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen sicheren Bekämpfungserfolg zu erzielen.

Wirkstoffteilchen mit einer Teilchengröße kleiner als

35 5,μ zeigen eine gute fungizide Wirkung.

„Darüber hinaus sind viele der neuen Verbindungen systemisch wirksam, so daß über die Wurzelbehandlung auch ein Schutz oberirdischer Pflanzenteile möglich ist.“

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine
- 10 Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders
- 15 günstige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:

- Manganethylenbisdithiocarbamat
Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat
- 20 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
N-Trichlormethyl-phthalimid
5-Äthoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
- 25 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäureanilid
2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
- 30 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäure-amid
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
- 35

3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxa-
zolidin-2,4-dion

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfin-
5 dungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll
die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber ein-
schränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen
10 kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat

Zinkdimethyldithiocarbamat

15 Zinkethylenbisdithiocarbamat

Tetramethylthiuramdisulfide

Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocar-
bamat) und

20 N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid

Nitroderivate, wie

Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat

2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat

25 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat

heterocyclische Strukturen, wie

2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat

2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin

30 0,0-Diethyl-phthalimidophonothioat

5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-
-1,2,4-triazol)

2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon

2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin

35

- 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethyl-
-ester
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone
Pyridin-2-thio-1-oxid
- 5 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-
-4,4-dioxid
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
2-(Furyl-(2))-benzimidazol
- 10 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
- 15 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
sowie verschiedene Fungizide, wie
Dodecylguanidinacetat
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glu-
tarimid
- 20 Hexachlorbenzol
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-
säurediamid
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
2-Methyl-genzoessäure-anilid
- 25 2-Jod-benzoessäure-anilid
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichloräthan
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
- 30 -2-butanon
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-
-2-butanol
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-metha-
nol.
- 35

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten, durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen angewendet. Die Aufwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten. Die Teilchengröße kann die fungizide Wirkung des Wirkstoffs beeinflussen in dem Sinne, daß mit zunehmender Feinheit der Wirkstoffteilchen eine Verbesserung der fungiziden Wirksamkeit festgestellt wird.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentrat, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es

können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

5

Als oberflächenaktive Stoffe kommen in Betracht:

Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyätheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholäthylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyosyäthylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

25

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

30

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein,

35

Kreide, Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehle, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Für die folgenden Versuche wurden als bekannte Vergleichswirkstoffe die folgenden Verbindungen verwendet.

N-Trichlormethylthio-phthalimid (Verbindung A)

N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (Verbindung B)

Zink-ethylen-1,2-bis-dithiocarbamat (Verbindung C).

15

Versuch 1

Wirksamkeit gegen Auflaufkrankheiten an Erbsen

100-g-Proben Erbsensaatgut der Sorte "Senator" werden in Glasflaschen etwa 5 Minuten lang mit 300 mg (= 0,3 Gew.-%) Beizmittelaufbereitungen, die 40 % Wirkstoff in der Trockensubstanz enthalten, sorgfältig gebeizt. Danach werden jeweils 100 Samen in Saatkisten 3 cm tief und mit einem Abstand von 3 bis 5 cm in eine Komposterde eingesät, die eine starke natürliche Verseuchung mit den Pilzen *Pythium spec.*, *Aphanomyces spec.* und *Fusarium oxysporum* aufweist. Die Kästen werden im Gewächshaus bei Temperaturen von 17 bis 20°C aufgestellt. Nach einer Versuchsdauer von 21 Tagen wird die Anzahl gesunder Erbsenpflanzen ermittelt.

35

Wirkstoff (Beizmittelaufbereitung)		gesunde Pflanzen nach 21 Tagen in Komposterde %
5	2	86
	10	84
	16	92
	19	90
	20	88
10	21	85
Verbindung B (Vergleichsmittel)		70
Kontrolle (unbehandelt) infizierte Komposterde		18
Kontrolle (unbehandelt) sterilisierte Komposterde		92
15		

Versuch 2

20 Wirksamkeit gegen Erysiphe graminis an Weizen

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" werden mit wäßrigen Suspensionen aus 80 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel be-

25 sprüht und nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus (Erysiphe graminis var. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach

30 10 Tagen wird das Ausmaß der Mehлтаupilzentwicklung ermittelt.

Wirkstoff		Befall der Blätter nach Spritzungen mit x%iger Wirkstoffbrühe		
		x = 0,025	0,012	0,006
5	5	0	2	4
	8	1	1	3-4
	12	0	0	0
	16	0	1	3-4
	26	1	1	1
10	Kontrolle (unbehandelt)	5		

0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis 5 - Totalbefall

15

Versuch 3

Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

- 20 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" werden mit wäßrigen Suspensionen, die 0,025 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff enthalten, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans*
- 25 infiziert. Die Pflanzen werden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Sub-
- 30 stanzen beurteilt werden kann.

35

Wirkstoff		Befall der Blätter nach Spritzung mit 0,025%iger Wirkstoffbrühe
5	4	0
	8	0
	17	1
	20	0
	21	1-2
	24	1
10	Verbindung C (Vergleichsmittel)	2-3
	Kontrolle (unbehandelt)	5

0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

15

Versuch 4

Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola* an Reben

20

- Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wäßrigen Suspensionen, die 0,025 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff enthalten, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem
- 25 Antrocknen des Spritzbelages 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (Rebenperonospora) infiziert. Danach kommen die Reben zunächst für 16 Stunden in eine wasserdampfgesättigte Kammer bei 24°C und an-
- 30 schließend 8 Tage in ein Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C. Nach dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals während 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzaus-
- 35 bruches auf den Blattunterseiten.

Wirkstoff	Befall der Blätter nach Spritzung mit 0,025%iger Wirkstoffbrühe
-----------	--

5	10	0
	21	0
	Verbindung A (Vergleichsmittel)	2
	Kontrolle (unbehandelt)	5

10 0 = kein Pilzbefall, abgestuft bis 5 = Totalbefall

Beispiele für Zubereitungen sind:

- 15 I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung 1 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 20 II. 10 Gew.-Teile der Verbindung 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamin, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.
- 25
- III. 20 Gew.-Teile der Verbindung 3 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine
- 30
- 35

- wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 5 IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung 1 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 10
- 15 V. 80 Gew.-Teile der Verbindung 2 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- 20
- 25 VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung 3 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 30 VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung 1 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- 35

VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung 2 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit 100.000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,04 Gew.-% Wirkstoff enthält.

IX. 20 Teile der Verbindung 3 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykoether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

20

25

30

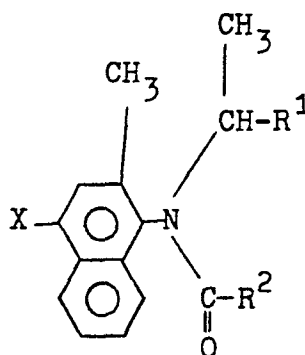
35

Patentansprüche

1. N-substituiertes 2-Methylnaphthylamid der allgemeinen Formel

5

10



15

worin R^1 eine $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine $-\text{CH}-\text{OR}^5$ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig

20

voneinander einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylen-Gruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring bildet und

25

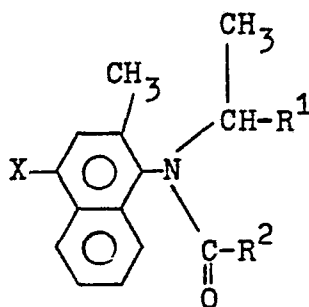
R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-substituierten C_1 - C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2 - C_5 -Alkenyl-, C_2 - C_5 -Alkinyl-, C_3 - C_7 -Cycloalkenyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest bedeutet und

30

35

X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet.

2. Fungizid, enthaltend ein N-substituiertes 2-Methylnaphthylamid der allgemeinen Formel



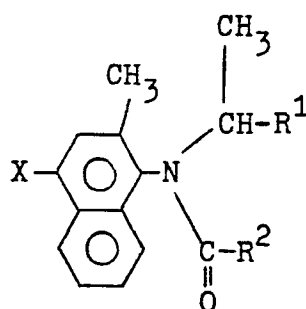
worin
 R^1 eine $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine $-\underset{\underset{OR^5}{|}}{CH}-OR^4$ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig

voneinander einen gegebenenfalls substituierten C_1-C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylengruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch C_1-C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring bildet und

R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-substituierten C_1-C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2-C_5 -Alkenyl-, C_2-C_5 -Alkynyl-, C_3-C_7 -Cycloalkenyl-, C_1-C_5 -Alkoxyrest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest bedeutet und

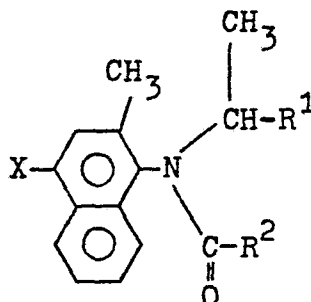
X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor
Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit
einem N-substituierten 2-Methylnaphthylamid der allge-
meinen Formel



- 15 worin R^1 eine $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff
oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine
-CH-OR⁴ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig
20 voneinander einen gegebenenfalls substituierten
 C_1 - C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylen-
gruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen
Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch
 C_1 - C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-glied-
25 rigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocycli-
schen Ring bildet und
 R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
Jod, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl,
1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-sub-
30 stituierten C_1 - C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2 - C_5 -Alkenyl-,
 C_2 - C_5 -Alkinyl-, C_3 - C_7 -Cycloalkenyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-
rest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-
oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest
bedeutet und
35 X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung eines N-substituierten
2-Methylnaphthylamids der allgemeinen Formel



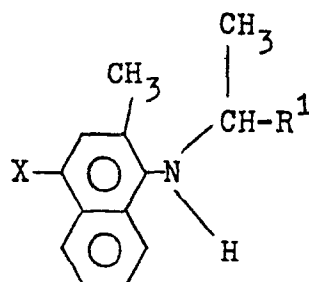
worin 0

R^1 eine $-C-R^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff
oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine
 $-CH-OR^4$ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig
 OR^5

voneinander einen gegebenenfalls substituierten
 C_1-C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylen-
gruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen
Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch
 C_1-C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-glied-
rigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocycli-
schen Ring bildet und

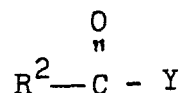
R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
Jod, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl,
1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-sub-
stituierten C_1-C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2-C_5 -Alkenyl-,
 C_2-C_5 -Alkinyl-, C_3-C_7 -Cycloalkenyl-, C_1-C_5 -Alkoxy-
rest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-
oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest
bedeutet und

X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet,
dadurch gekennzeichnet, daß man ein 2-Methylnaphthyl-
amin der Formel



worin

R^1 und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Säurederivat der Formel



worin

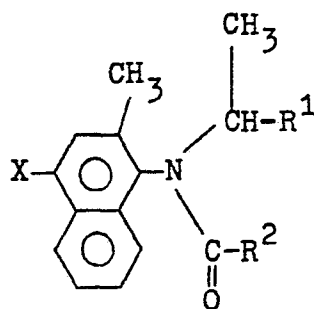
Y Chlor, Brom oder den Rest $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R^2$ bedeutet und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -10 und 100°C umgesetzt.

5. N-(3-Isoxazolyl-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-methylester.

6. Fungizid, enthaltend den N-(3-Isoxazolyl-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-methylester.

Patentansprüche für Österreich

1. Fungizid, enthaltend ein N-substituiertes 2-Methylnaphthylamid der allgemeinen Formel



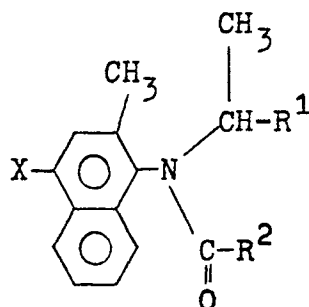
worin R^1 eine $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine $-\text{CH}-\text{OR}^4$ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig OR^5

voneinander einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylengruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring bildet und

R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-substituierten C_1 - C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2 - C_5 -Alkenyl-, C_2 - C_5 -Alkynyl-, C_3 - C_7 -Cycloalkenyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest bedeutet und

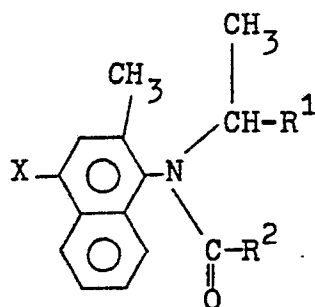
X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet.

2. Fungizid, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein N-substituiertes 2-Methylnaphthylamid der allgemeinen Formel



worin R^1 eine $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine $-\text{CH}-\text{OR}^4$ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig voneinander einen gegebenenfalls substituierten C_1 - C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylengruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch C_1 - C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-gliedrigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocyclischen Ring bildet und R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Jod, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl, 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-substituierten C_1 - C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2 - C_5 -Alkenyl-, C_2 - C_5 -Alkinyl-, C_3 - C_7 -Cycloalkenyl-, C_1 - C_5 -Alkoxyrest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest bedeutet und X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen,
dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor
 Pilzbefall zu schützenden Gegenstände behandelt mit
 einem N-substituierten 2-Methylnaphthylamid der allge-
 meinen Formel



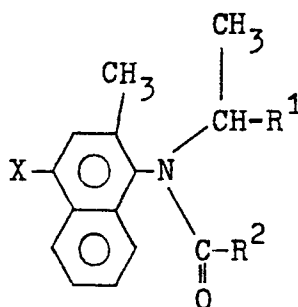
worin
 R^1 eine $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff
 oder C_1-C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine
 $-\text{CH}-\text{OR}^4$ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig
 OR^5

voneinander einen gegebenenfalls substituierten
 C_1-C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylen-
 gruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen
 Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch
 C_1-C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-glied-
 rigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocycli-
 schen Ring bildet und

R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
 Jod, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl,
 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-sub-
 stituierten C_1-C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2-C_5 -Alkenyl-,
 C_2-C_5 -Alkinyl-, C_3-C_7 -Cycloalkenyl-, C_1-C_5 -Alkoxy-
 rest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-
 oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest
 bedeutet und

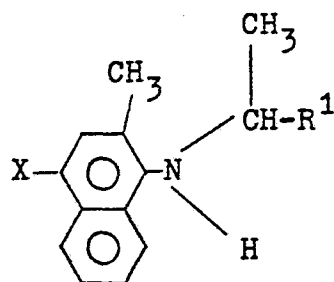
X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet.

4. Verfahren zur Herstellung eines N-substituierten
2-Methylnaphthylamids der allgemeinen Formel



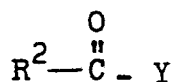
worin
 R^1 eine $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}^3$ -Gruppe bedeutet, wobei R^3 Wasserstoff
 oder C_1 - C_4 -Alkoxy bedeutet und weiterhin R^1 eine
 $-\text{CH}-\text{OR}^4$ Gruppe bedeutet, wobei R^4 und R^5 unabhängig
 OR^5

voneinander einen gegebenenfalls substituierten
 C_1 - C_4 -Alkylrest oder R^4 und R^5 zusammen eine Alkylen-
 gruppe bedeuten, die zusammen mit dem Rest, dessen
 Substituenten sie sind, einen gegebenenfalls durch
 C_1 - C_4 Alkyl oder Aryl substituierten 5- oder 6-glied-
 rigen zwei Sauerstoffatome enthaltenden heterocycli-
 schen Ring bildet und
 R^2 einen gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,
 Jod, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, 1-Imidazolyl,
 1-Pyrazolyl, 1,2,4-Triazolyl-(1) oder Oxo (= O)-sub-
 stituierten C_1 - C_4 -Alkyl-, ferner einen C_2 - C_5 -Alkenyl-,
 C_2 - C_5 -Alkinyl-, C_3 - C_7 -Cycloalkenyl-, C_1 - C_5 -Alkoxy-
 rest, einen gegebenenfalls substituierten Phenyl-
 oder gegebenenfalls substituierten Heteroarylrest
 bedeutet und
 X Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom bedeutet,
dadurch gekennzeichnet, daß man ein 2-Methylnaphthyl-
 amin der Formel



worin

R^1 und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit einem Säurederivat der Formel



worin

Y Chlor, Brom oder den Rest $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R^2$ bedeutet und R^2 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen -10 und 100°C umgesetzt.

5. Fungizid, enthaltend den N-(3-Isoxazolyl-carbonyl)-N-(2'-methyl-1'-naphthyl)-alanin-methylester.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80107346.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	DE - B - 1 003 221 (CASSELLA FARBWERKE MAINKUR AKTIENGESELLSCHAFT) + Gesamt + -- DE - A - 1 768 435 (N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN) + Patentansprüche 1,2 + ----	1,4 1,4	C 07 C 103/48 C 07 C 103/38 C 07 C 102/00 C 07 D 307/68 C 07 D 233/61 C 07 D 407/12 C 07 C 103/42 C 07 D 317/28 C 07 C 149/23 C 07 D 249/08 C 07 D 261/18 A 01 N 37/22 A 01 N 43/08 A 01 N 43/28
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.³)
			C 07 C 103/00 C 07 C 102/00 C 07 C 149/00 A 01 N 37/00 A 01 N 43/00 C 07 D 307/00 C 07 D 233/00 C 07 D 407/00 C 07 D 317/00 C 07 D 249/00 C 07 D 261/00
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		03-02-1981	HEIN



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80107346.1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
			A 01 N 43/80 A 01 N 43/64 A 01 N 43/50/ (C 07 D 407/12 C 07 D 307/68 C 07 D 317/28)
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)